

フェライト薄膜の低温作製とノイズ抑制機能

阿部正紀, 松下伸広

東京工業大学・電子物理工学専攻

Low temperature fabrication of ferrite films and their noise suppression characteristics

M. Abe and N. Matsushita

Dept. of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology

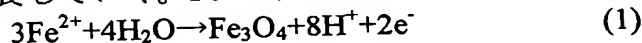
Utilizing $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidation films of NiZn ferrite were synthesized from an aqueous solution at low temperatures below 100°C by spin spray ferrite plating. They were deposited onto printed circuit boards and polyimide sheets, which are applied to quasi-microwave (0.3-10 GHz) conducted noise suppressors of "direct deposition" and "sheet" types, respectively. The direct-deposition type exhibited a strong transmission loss of 40-70 % at 150 MHz-10 GHz and a reflection loss weaker than -13.5 dB. The performance much exceeded those obtained for sheet type noise suppressors of composite type in which ferromagnetic films fine flakes are dispersed in polymer matrix, though the ferrite film ($3\text{ }\mu\text{m}$) was much thinner than the composite sheet ($35\text{ }\mu\text{m}$).

1. はじめに

現在すでに携帯電話やコンピュータの最速クロック周波数、無線 LAN の周波数が 2GHz を越え、5.8GHz の ITS (例: 高速道路の無線による自動料金システム) も始まっている。通信・情報システムの高周波化がめざましく進行している今日、GHz 帯域で利用できる磁性材料の開発が強く望まれている。しかし、従来、Ni-Zn フェライトのような立方晶の高周波材料については、動作周波数の上限は、いわゆるスヌーク則に支配され、高々数十 MHz とされていた。我々は、フェライトめっき技術によってこの限界を打破して、準マイクロ波帯 (0.3-10GHz) 域で動作する磁性デバイス、特に電磁干渉 EMI (Electromagnetic Interference) 抑制に用いられる薄膜型およびコア型電磁ノイズ抑制体を開発し、実用化を進めている¹⁾ので紹介する。

2. フェライトめっきの原理と膜作製法

詳細は文献 1) - 3) に譲るが、フェライトめっきでは、Fig.1 に示すように「金属イオンの吸着 $\rightarrow [\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}]$ 酸化 \rightarrow スピネル生成」というプロセスが繰り返され、スピネル膜が成長していく。Fe のみの場合のフェライトめっき反応式は



と表される。

実際に合成されたマグネタイトの膜や粒子は、化学量論的組成をもたず、 Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の中間生成物であり⁴⁾、酸素過剰である ($\text{Fe}_3\text{O}_{4+\lambda} = (1-2\lambda)\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\lambda\text{Fe}_2\text{O}_3$)。

ここで Fe 以外の 2 価の金属イオンとして $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ などを反応液に加えた場合には、化学量論的な $\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ではなく、 M^{2+} の組成が 1 より小さく、かつ酸素過剰な組成 ($\text{M}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+\lambda}$) の膜または粒子が得られる。この組成は $(1-x)\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4 + x\text{Fe}_3\text{O}_{4+\delta}$ ($\delta = \lambda/x$) と書きなおすことができる。従ってフェライトめっきによって作製された膜や粒子は、狭義のフェライト (MFe_2O_4) と酸素過剰マグネタイト ($\text{Fe}_3\text{O}_{4+\lambda}$) の中間生成物であり、化学量論的な MFe_2O_4 とは違い、マグネタイトに由来する Fe^{2+} を含んでいる。

電磁ノイズ抑制膜を作製するのに用いるスピンスプレー・フェライトめっき法を

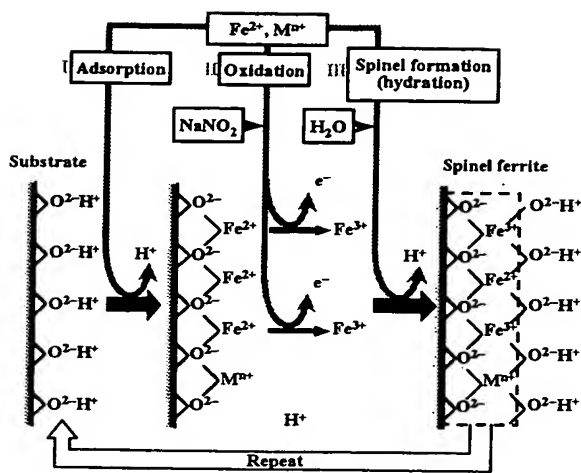


Fig. 1 Principle of ferrite plating which utilizes $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidation.

Fig.2 に示した。この方法によれば、反応液と酸化液を回転基板上にスプレーすることにより、大面積の基板上に均一に成膜できる。Fig.1 にも示されているとおり、金属イオンの吸着反応およびスピネル生成反応によって、 H^+ が放出され、 pH が低くなるので、通常は、反応液中の pH を一定に保つために $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ などの pH バッファをあらかじめ反応液に加えておく。

3. フェライトめっき膜の高周波透磁率特性

3.1 スヌーク則を超えるフェライトめっき膜

スピンスプレー法 (Fig.2) により、 90°C で種々のめっき条件によって作製した NiZn フェライト薄膜の複素透磁率 ($\mu = \mu' - j\mu''$) を $20\text{MHz} - 3\text{GHz}$ で測定したスペクトルを Fig.3 に示した^{5,6)}。一般に高透磁率材料として使用できる周波数の上限の目安は透磁率の実部 μ' が低周波での値 μ_0 の $1/2$ に減少し、 μ'' が極大となる自然共鳴周波数 f_r で与えられる。Fig.3(a) は、標準的な反応液 ($\text{FeCl}_2 + \text{NiCl}_2 + \text{ZnCl}_2$, $\text{pH} = 6.8$) と酸化液 ($\text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COONH}_4$) を用いて作製した膜に関するデータで、 $f_r = 650\text{MHz}$ を得ている。この値は、同じ低周波透磁率 ($\mu_0 = 42$) をもつ NiZn フェライトのバルク試料

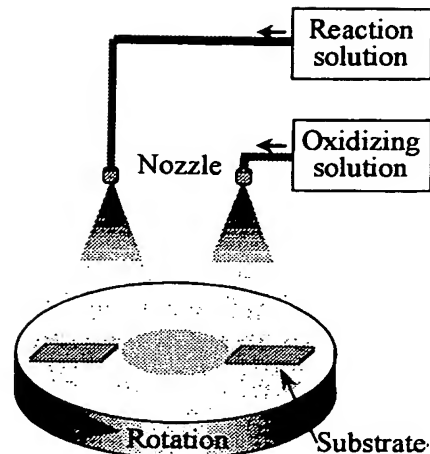


Fig. 2 Spin spray ferrite plating.

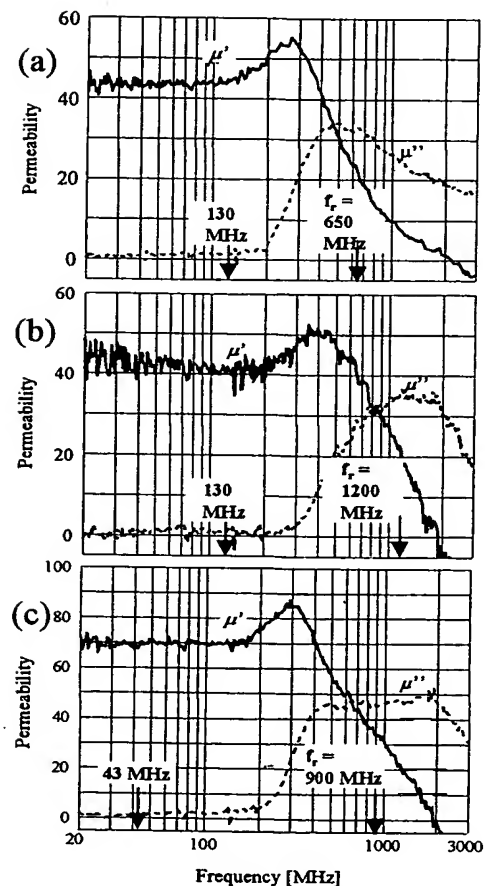


Fig. 3 Permeability spectra for NiZn ferrite films prepared using (a) standard reaction solution (not containing Fe^{3+}), (b) Fe^{3+} -added reaction solution, and (c) NH_4OH -added oxidizing solution. Arrows show f_r for bulk and thin film samples

の $f_r=130\text{MHz}$ より数倍も大きい。さらに、反応液に3価のFeイオン (FeCl_3) を添加して作製した(b)では、(a)と比べ、 μ_i の値は変わらず、 f_r は1.2GHzにまで高められている。標準的反應液を用い、酸化液に NH_4OH を添加して、 $p\text{H}$ を高めて作製した(c)では透磁率が $\mu_i=70$ に、共鳴周波数が $f_r=900\text{MHz}$ まで高められ、また300MHz–3GHzの広い周波数領域で $\mu'' \geq 30$ という高い磁気損失が得られた。さらにこの膜の堆積速度は67nm/secで、通常の場合 ($\sim 15\text{nm/sec}$) より数倍も高いので⁶⁾、電磁ノイズ抑制デバイスに応用する上で有利である。この膜はブロードな μ'' のピークを示す (Fig.3(c)) ことから、膜内に複数の磁性相が混在していると考えたくなる。しかし、スピン波共鳴の実験結果から、磁氣的に均一であり、むしろ μ'' のピークがブロードでない Fig.3(a) の薄膜の方が複数の磁性相を含むことが示されている⁷⁾。

Fig.4に示すとおり、NiZn フェライトめっき膜は、スヌークの限界則をはるかに超えている。ここで、スヌーク則について説明し、なぜフェライトめっき膜がそれを超えることができるかを示そう。

バルク試料の飽和磁化を M_s とすると、 f_r と μ_i は

$$f_r = (\gamma/2\pi) H_K \quad (2)$$

$$\mu_i - 1 = 2M_s / (3H_K \mu_0) \quad (3)$$

で与えられる (μ_0 は真空の透磁率)⁸⁾。それゆえ、 $\mu_i \gg 1$ として

$$f_r \mu_i = (\gamma/3\pi\mu_0) M_s \quad (4)$$

が成り立つ。すなわち f_r と μ_i の積は M_s に比例するので一方を大きくすれば他方は小さくなる。これがスヌークの限界則であり、NiZn フェライトのバルク試料について成立することが古くから知られている。

薄膜試料では、磁化が、反磁界によって膜面内の2次元空間内に閉じ込められているので f_r は

$$f_r = (\gamma/2\pi) \sqrt{M_s H_K / \mu_0} \quad (5)$$

で与えられる。それゆえバルク試料と薄膜試料の f_r の比 A は

$$A = [f_r]_{\text{film}} / [f_r]_{\text{bulk}} = \sqrt{M_s / \mu_0 H_K} \quad (6)$$

と表される。 $M_s / \mu_0 H_K \gg 1$ であるから、 $A \gg 1$ となり、薄膜の f_r はバルクより大幅に向上する。なお、薄膜試料の μ_i は、バルク試料と同じく式(3)で与えられるから、 f_r と μ_i の積も A で与えられる。すなわち

$$A = [f_r \mu_i]_{\text{film}} / [f_r \mu_i]_{\text{bulk}} = \sqrt{M_s / \mu_0 H_K} \gg 1 \quad (7)$$

が成り立つので、薄膜ではバルクに関するスヌークの限界則を超えられるのである。

以上のことは、古くから理論的に

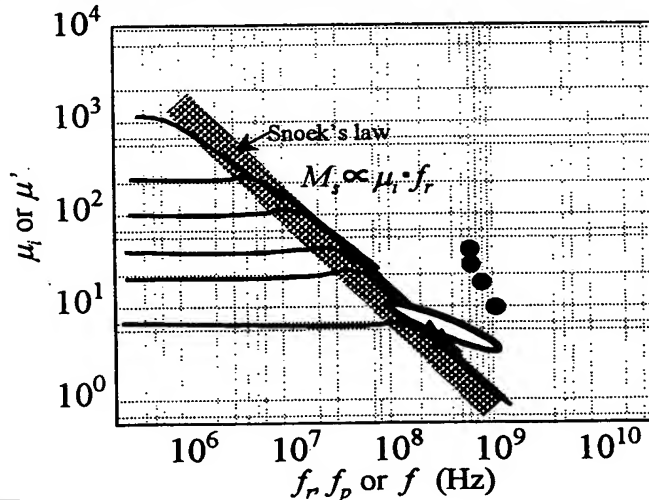


Fig. 4 Plots of μ_i (μ' at low frequencies) and f_r (natural resonance frequency) for spin sprayed NiZn ferrite films, shown by solid circles. μ_i and f_p (where μ'' reaches maximum) are also plotted for metal-flake/polymer composites (Bustraid®) shown by ellipsoid. For comparison, μ' spectra are given for various NiZn ferrite bulk samples, illustrated Snoek's law.

予測されていたが、これを実際に示したのは、おそらく我々が初めてである。わりと単純なことが、なぜ検証されずにいたかといえ、まず第一に、金属磁性薄膜では、高周波では渦電流損失によって真の透磁率特性が隠されてしまうため、あまり研究がなされていなかったと考えられる。次にフェライト薄膜については、高度に洗練された CVD 法や、スパッタ法など真空を用いる薄膜作製法で技術の粋をつくしても、バルク試料に匹敵する磁気特性（飽和磁化と透磁率）を示す薄膜を作製することが困難であったからであろう。

3.2 Co^{2+} およびバイアス磁界による特性向上

スピンスプレー法による NiZn フェライトめっきで、標準的な反応液に Co^{2+} を加え、膜中に Co^{2+} をわずかに含有させることによって磁気異方性と透磁率特性を大幅に向上させることができた⁹⁻¹¹⁾。すなわち、Fig.5(a)、(b) に示したように、 $\text{Co}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.55-x}\text{O}_4$ 膜の面内で測定した抗磁力 $H_{c//}$ （スピンスプレーフェライトめっきで基板上を遠心力によって水溶液が流れる方向と平行に測定）は、無添加 ($x=0$) のとき 27 Oe であったが、 $x=0.03$ だけ添加したとき、15 Oe に減少し、さらに $H_{c//}$ は $H_{c\perp}$ （溶液の流れと垂直方向に測定）より大きくなった。これは Co 添加によって磁性がソフト化し、さらに溶液の流れ方向（回転テーブル (Fig.2 の半径方向)）に一軸磁気異方性が誘起されたことを示している。

低周波透磁率は μ_i も $x=0$ の 45 から $x=0.03$ で 75 まで増大した。しかし、 Co を多量に添加したとき、例えば $x=0.22$ では $H_{c//}$ は 132 Oe にも増大し、ハード化した。これは、次のように解釈できる。2 章でも述べたように、フェライトめっき膜が Fe^{2+} イオンを含んでいる。 Fe^{2+} の磁気異方性は Co^{2+} のそれと反対符号であるから、 Co^{2+} を添加すると、 Fe^{2+} の磁気異方性が相殺され、磁性がソフトになり H_c が低下する。しかし Co^{2+} の添加量が多くなり過ぎると、 Co^{2+} の異方性によって磁性がハードとなり、同様の現象は、 NiZn フェライトのバルク材料に Co^{2+} を添加したときにも見出されている。

さらに、 $x=0.03$ だけ Co 添加した膜の作製中に、永久磁石を用いてバイアス磁界水溶液の流れる方向に印加

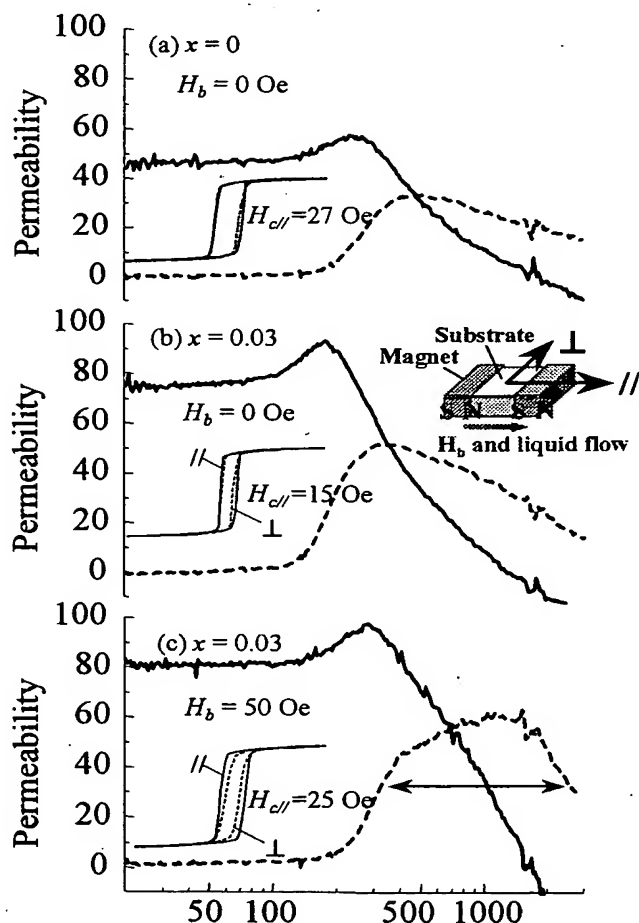


Fig. 5 Permeability spectra for $\text{Co}_x\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.55-x}\text{O}_4$ ($x=0$ and 0.03) films spin sprayed under bias magnetic field $H_b=0$ (a, b) and 50 Oe (c). Insets show magnetization curves and direction of bias magnetic field and liquid flow

しながらめっきしたところ、Fig.5に示すように、 $H_{c//}$ と $H_{c\perp}$ の差が顕著になり、一軸磁気異方性がさらに強く誘導された。その結果、この膜の μ' の値が、特に1GHz以上の高周波領域で大きくなり、ピーク幅もブロードになった。つまり Co^{2+} 添加によって、反応のpHを高めて得られた効果 (Fig.3(c))と同様の効果が得られたものである。その機構については、異方的な Co^{2+} イオンの分布状態に関連していると考えられ、現在スピン波共鳴⁷⁾、複素インピーダンスのコール・コール解析¹²⁾などによって探求している。

4. 薄膜型・GHz電磁ノイズ抑制体の特性

GHz帯域の電子回路は分布定数回路として振舞うので、コイルやキャパシタなどの集中定数回路でノイズ電流を抑制することができない。そこで、回路の導線や半導体素子などの表面のごく近傍に磁性膜を置いて、回路に流れるノイズ電流から発生する磁束を磁性膜中に閉じ込め、膜の磁気損失によって消滅させる(熱エネルギーに変換する)電流ノイズ抑制体(conducted noise suppressors)が提案されている。これは、ノイズ発生源となっている回路部分の全域に磁性体を分布させた一種の分布定数回路型の磁性素子である。ノイズ電流からノイズ電磁波が放射される前に、ノイズ電流自体を吸収している点が、放射されたノイズ電磁波を吸収する通常のノイズ電波吸収体と異なる。

筆者らは、スピンスプレー法 (Fig.2(a)) で作製したNiZnフェライト薄膜を用いて、回路素子や導線を直接フェライト膜でコートする“直接型”(Fig.6(a))および、フェライト膜を堆積したポリマーシートで被う“シート型”(Fig.6(b))の2種類を開発している^{1),12-15)}。いずれにおいても、回路を流れるノイズ電流からの誘起磁束をフェライト膜の磁気損失(μ'' で与えられる)によって、減衰させてノイズ電磁波の放射を抑制する。 μ'' が十分大きく、かつ導電率(複素誘電率 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ の虚部 ϵ'' で与えられる)が小さいフェライト膜などの絶縁性の磁性体を用いた電磁ノイズ抑制体では、電波吸収体と異なり、誘電率を調節する必要がないので設計が容易である。

エポキシプリント基板上に構成したマイクロストリップライン(50Ω)上にNiZnフェライト膜を堆積して作製した直接型・電磁ノイ

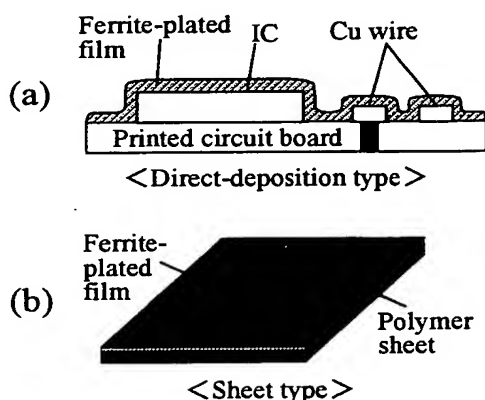


Fig. 6 Novel types of conducted noise suppressors using spin sprayed ferrite films.

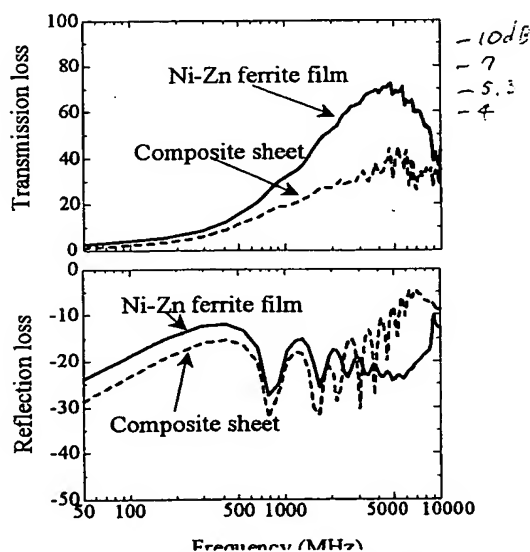


Fig. 7 Frequency profiles of (a) transmission loss and (b) reflection loss for noise suppressors of NiZn ferrite films directly deposited on strip lines (solid lines) and of commercialized composite sheets (Busteroid®) contacted on strip lines (dotted lines).

ズ吸収体のプロトタイプ製品のノイズ抑制特性を Fig.7 に示した¹⁵⁾。膜はスピンスプレー法で標準的反応液を用い、80℃で厚さ3 μm まで堆積した。1.5GHz~10GHzの広い周波数領域で40%~70%もの透過損失が得られ、反射損失は10%以下と実用上十分な値であった。このNiZnフェライト薄膜の厚さは3 μm であったが、厚さ50 μm の既存のシート型電磁ノイズ抑制体(NEC トーキン(株)製、バスタレイド®、金属フレーク微粒子をポリマー中に分散させたもの)をマイクロストリップライン上に圧着した場合と比較して、はるかに優れており、5GHzで約2倍の透過損失が得られている。また、ポリイミドシート上にNiZnフェライト薄膜を堆積して作製したシート型・電磁ノイズ吸収体は、厚さ3 μm で、前述の厚さ50 μm のバスタレイドとほぼ同じ吸収特性を示した(Fig.8)¹⁴⁾。前者は、厚さが薄い点で小型電子機器への応用上、有利である。

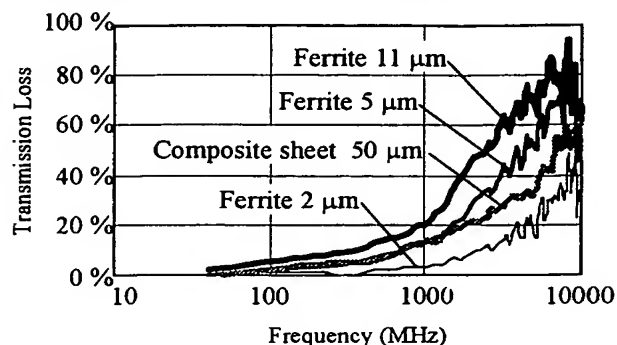


Fig. 8 Transmission loss spectra for noise suppressors of NiZn ferrite films with varied thickness which were contacted on strip lines. Spectrum for the commercialized composite sheet (Bustaraid®) is also shown for comparison.

結言

NiZn フェライトのバルク試料に関するスヌークの限界則は、薄膜化によって超えられることは理論的に予測されていた。しかし、フェライトは酸化物であるゆえに良質の薄膜作製—特に低温における—が困難であったため、実証されずにきた。我々は低温の水溶液プロセスであるフェライトめっき法によって、この限界を打破し、準マイクロ波帯で、従来の複合シートより優れた特性を示す薄膜型電磁ノイズ抑制体を開発し、現在は実用化研究を行っている。

謝辞

フェライトめっき膜を電磁ノイズ抑制体に応用する研究を共同で進めさせていただいている、東北大学の島田寛教授、山口正洋教授、NEC トーキン(株)の吉田栄吉氏、近藤幸一氏、千葉龍矢氏に感謝いたします。また、本研究は、産学官連携イノベーション創出事業費補助金(旧・革新的技術開発研究推進費補助金、13501)の援助を受けてなされたことを記して謝意を表します。

参考文献

1. 阿部正紀、松下伸広：日本応用磁気学会誌、**27**, 721 (2003).
2. 阿部正紀：粉体および粉末冶金、**49**, 87 (2002).
3. 阿部正紀：日本応用磁気学会誌、**22**, 1225 (1998).
4. M. Abe, Y. Kitamoto, K. Matsumoto, M. Zhang, and P. Li: *IEEE Trans. Magn.*, **33**, 3649 (1997).
5. 阿部正紀：日本応用磁気学会誌、**26**, 475 (2002).
6. N. Matsushita, C. P. Chong, T. Mizutani, and M. Abe: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 3156 (2002).
7. M. Abe, A. I. Shames, N. Matsushita, and Y. Shimada: Submitted to *IEEE Trans. Magn.* (HC-09, Digests, Intermag Conf., Boston, March-April, 2003).

8. R. M. Walser, W. Win and P. M. Vlanju, *IEEE Trans. Magn.*, **34**[4], 1390 (1998).
9. N. Matsushita, T. Nakamura, and M. Abe: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 3111 (2002).
10. N. Matsushita, T. Nakamura, and M. Abe: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7133 (2003).
11. N. Matsushita, T. Nakamura, and M. Abe: Submitted to *IEEE Trans. Magn.*, (HC-02, Digest, Intermag, Boston, March-April, 2003).
12. K. Kondo, T. Chiba, S. Ando, S. Yoshida, Y. Shimada, T. Nakamura, N. Matsushita, and M. Abe: Submitted to *IEEE Trans. Magn.* (HC-03, Intermag Conf., Boston, March-April, 2003).
13. K. Kondo, T. Chiba, H. Ono, and S. Yoshida: *J. Appl. Phys.*, **93**, 7130 (2003).
14. 近藤幸一、千葉龍矢、武田進、小野裕司、吉田栄吉、島田寛、松下伸広、阿部正紀: 粉体粉末冶金協会平成 15 年度春季大会講演概要集、2-51A, (2003).
15. M. Abe, N. Matsushita, T. Nakamura, K. Kondo, H. Ohno, and S. Yoshida: To be submitted to *Trans. Magn. Soc. Jpn.*

平成 15 年 6 月 16 日受理